

## ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

Таблица 3

Групповой состав образца ДТ №3

Предел выкипания фракции, °С	Содержание углеводородов, % мас.		
	Ароматические	Нафтеновые	Парафиновые
150-200	16,45	31,75	51,80
200-250	22,06	36,63	41,31
250-300	26,89	22,66	50,45
300-350	32,76	9,75	57,49
Содержание в образце	25,55	23,98	50,47

Как можно видеть из данных, представленных в таблицах 1-3, образцы дизельных топлив имеют различный состав, кроме того, соотношение узких фракций в топливах также различается.

У образца №1 во фракциях, выкипающих при температурах 150-200 °С и 200-250 °С в составе отсутствуют нафтеносодержащие углеводороды, вместе с тем, содержание парафинов крайне высоко – 67,52 % мас. и 63,21 % мас. соответственно.

У образцов дизельного топлива №2 и №3 наблюдается следующая зависимость: содержание ароматических углеводородов увеличивается с повышением температуры выкипания фракции.

Если сравнить групповой состав образцов №№1-3 видно, что у образца №1 содержание парафинов и ароматических выше – 54,58 % мас. и 34,54 % мас. соответственно, а содержание нафтеносодержащих наоборот ниже – 10,88 % мас., чем у остальных образцов. Наибольшим содержанием нафтеносодержащих углеводородов в составе характеризуется образец дизельного топлива №3 – 23,98 % мас.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта № 19-48-703025.*

## Литература

1. Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018. – № 11. – с. 37-4
2. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>. – Дата обращения: 10.02.2020 г.
3. Определение группового и структурно – группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.
4. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>.

# **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

**А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Г.Ю. Назарова**

Научный руководитель - профессор Е.Н. Ивашкина

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

Сера в нефтях и продуктах их переработки является самым распространенным гетероэлементом [6]. Её содержание в нефтепродуктах жестко контролируется и составляет от нескольких сотых процента до 6% [6].

Серосодержащие соединения неравномерно распределяются по фракциям нефти, как правило, их концентрация увеличивается с повышением температуры кипения.

В отличие от других гетероэлементов, которые содержатся в основном в тяжелой асфальто-смолистой части нефти, сера в значительном количестве присутствует и в дистиллятных фракциях, причиняя значительный вред в процессе переработки нефти при отравлении катализаторов и при эксплуатации нефтепродуктов.

Наличие серы в топливах оказывает негативное влияние на их характеристики, которое выражается в появлении различных отрицательных эффектов, таких как значительное ухудшение детонационных свойств, уменьшение стабильности, увеличение нагарообразования, смолообразование, усиление коррозионной активности, ухудшение смазывающих свойства, уменьшение сроков службы катализаторов, повышение токсичности. Сгорание сернистых соединений приводит к выделению SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub>, при гидратации которых образуются сернистая и серная кислоты. Воздействие кислот на стенки цилиндров и другие части двигателя и нефтеперерабатывающее оборудование приводят к коррозии. При попадании серной кислоты в масла происходит образованию смолистых продуктов, служащих причиной появления нагара, ускоряющего износ двигателя.

Наличие сернистых соединений в бензинах каталитического крекинга накладывает значительные ограничения при вовлечении бензинов крекинга в процесс компаундирования. В зависимости от технологии

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

каталитического крекинга переработке подвергаются различные виды сырья, в том числе без предварительной гидроочистки.

Учитывая сопряженность стадий гидроочистки и крекинга содержание серы в сырье может изменяться в широком диапазоне, непрерывное изменение характеристик перерабатываемого сырья по групповому и фракционному составам, в том числе содержанию смол, серосодержащих соединений, значительно влияет на выход и состав продуктов крекинга, следовательно, требуется корректировка технологических режимов работы реакционных аппаратов на стадии каталитического превращения.

Все вышесказанное дает основания считать содержание серы в нефти и нефтепродуктах является одной из ключевых характеристик, которую постоянно необходимо контролировать [6]. Распределение серы в сырье и продуктах существенно зависит от типа перерабатываемого сырья (состава и предварительной обработки) и условий эксплуатации промышленных процессов. Это обуславливает актуальность создания математической модели процесса каталитического крекинга пригодной для прогнозирования распределения серы в продуктах крекинга в зависимости от концентрации сернистых соединений в сырье процесса, в дальнейшем это позволит корректировать рецептуры товарных нефтепродуктов на стадии компаундирования в зависимости при изменении данного параметра.

Целью данной работы является термодинамический анализ реакций каталитического крекинга с участием сернистых соединений процессе на основе квантово-химического моделирования электронной структуры молекул.

В ходе выполнения лабораторных работ были применены методики определения содержания серы с помощью анализатора серы СПЕКТРОСКАН S(SL). Установлено, что общее содержание серы в сырье относительно его массы изменяется в диапазоне 0,078-0,103 % мас (таблица 1).

**Таблица 1**

**Результаты анализа содержания серы в сырье и продуктах каталитического крекинга**

Сырье №	1	2	1	2	1	2	1	2
Название	Сырье кат.крекинга		Легкий газойль		Тяжелый газойль		Нестабильный бензин	
Содержание серы, %мас.	0,078	0,103	0,177	0,102	0,551	0,564	0,0127	0,0085

Согласно полученным данным наибольшая концентрация серосодержащих соединений в тяжелом газойле (0,551-0,564 %мас.), содержание серы в легком газойле составляет (0,177-0,102 %мас.) и снижается с уменьшением температуры кипения фракции (содержание серы в нестабильном бензине (0,0127-0,0085 %мас.)).

Поскольку на установке каталитического крекинга комплекса КТ-1/1 предусмотрена гидроочистка сырья, в ходе которой удаляется основное количество легкоудаляемых серосодержащих соединений – меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, на стадии этапе каталитического превращения в лифт-реакторе сырье насыщено производными бензо- и дибензотиофена, которые трудно подвергаются разрушению в условиях каталитического крекинга [3,4].

В связи с этим на данном этапе оценены термодинамические параметры реакций преимущественно с участием этих углеводородов и их производных, а также алкилтиофенов с длинными алкильными заместителями, характерных для средне- и высокомолекулярных нефтяных фракций.

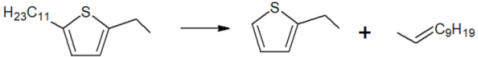

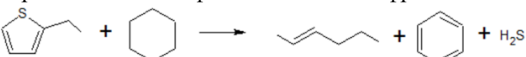
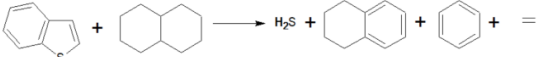
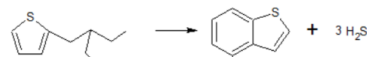
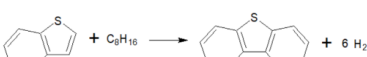
Реакции крекинга тиофенов и бензотиофенов протекают через ряд стадий [2] при переносе водорода с последующим крекингом с образованием олефинов и сероводорода. Причем, олефины в дальнейшем участвуют в реакциях переноса водорода с образованием изоалканов. Авторами [5] было подтверждено, что степень превращения сернистых соединений зависит от Н-донорной активности углеводородов в сырье и увеличивается в ряду арены<парафинынафтены.

В связи с этим реакций с участием тиофенов рассмотрены в присутствии донора водорода (декалина или циклогексана).

В таблице 2 представлены результаты термодинамического анализа реакций превращений сернистых соединений сырья и продуктов процесса на примере реакций деалкилирования сернистых соединений сырья, крекинга циклизации и конденсации алкилтиофенов и бензотиофенов, присутствие которых характерно для бензиновой фракции и легкого газойля.

Таблица 2

Термодинамические параметры реакций крекинга и деалкилирование алкил и бензо-тиофенов

Реакция	$\Delta_r H^\circ 768-848$ , кДж/моль	$\Delta_r G^\circ 768-848$ , кДж/моль
<b>Деалкилирование сернистых компонентов сырья</b>		
– с образованием алкилтиофенов бензиновой фракции 	85,44÷82,92	–(53,48÷58,78)
– с образованием бензотиофенов легкого газойля 	83,57÷82,60	–(44,14–57,39)
<b>Крекинг сернистых соединений бензиновой фракции и легкого газойля в присутствии донора водорода</b>		
– крекинг алкилтиофенов бензиновой фракции 	64,15÷66,63	–(93,85÷113,61)
– крекинг бензотиофенов легкого газойля 	104,71÷103,30	–(165,60÷193,69)
Циклизация и дегидрирование алкилтиофенов с образованием бензотиофенов 	166,02÷166,52	–(101,76÷129,67)
Конденсация бензотиофенов с олефинами с образованием смол 	328,02÷330,19	– (92,83–136,78)
Циклизация олефинов с образованием алкилтиофенов $C_6H_{12} + H_2S = 2,5\text{-диметилтиофен} + 2H_2$	158,10–159,39	–(8,61÷26,05)

Установлено, что изменение энергии Гиббса реакций деалкилирования алкилтиофенов и бензотиофенов сырья и изменяются в интервале –(53,48÷58,78) и –(44,14–57,39) кДж/моль, термодинамическая вероятность реакций деалкилирования (при температуре 810 К) возрастает с увеличением длины алкильного заместителя от C2 до C6 – (8,45–49,97) и –(11,12–51,12) кДж/моль – для алкилтиофенов и алкилбензотиофенов соответственно. Реакции крекинга алкилтиофенов –(93,85÷113,61) кДж/моль и алкилбензотиофенов –(165,60÷193,69) кДж/моль бензиновой фракции и легкого газойля до сероводорода с учетом стадии переноса водорода характеризуются наибольшей термодинамической вероятностью в условиях каталитического крекинга.

Выполненные термодинамические расчеты показали, что высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции циклизации алкилтиофенов с числом углеродных атомов в алкильном заместителе более трех с последующим дегидрированием –(101,76÷129,67) кДж/моль и олефинов с сероводородом с образованием алкилтиофенов (на примере образования 2,5-диметилтиофена –(8,61–26,05) кДж/моль). Кроме того, высокая термодинамическая вероятность характерна для реакций с образованием тяжелых соединений из бензотиофенов и олефинов (изменение энергии Гиббса составляет – (92,83–136,78) кДж/моль).

Таким образом, установленные термодинамические закономерности реакций сернистых соединений будут использованы при разработке схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга с участием высокомолекулярных углеводородов вакуумного дистиллята и серосодержащих соединений.

## Литература

1. Corma A., Martinez C., Ketley G., Blair G. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking // Applied catalysis A: general. – 2001. – №208. P. 135 – 152.
2. Leflaive P., Lemberston J.U., Perot G., Mirgain C., Carriat J.Y., Colin J.M. Formation of sulfur-containing compounds under Fluid Catalytic Cracking reaction conditions // Studies in Surface Science and Catalysis. – Vol. 130. – P. 2465 – 2470.
3. Vutolkina A. V., Glotov A.P., Egazar'yants S. V., Talanova M. Yu., Sinikova N.A., Kardashev S. V., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Hydrocracking of vacuum gas oil using bimetallic Ni-Mo sulfided catalysts based on mesoporous aluminosilicate Al-HMS // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2016. - №5. – P.34 – 41.
4. Глотов А.П. Обессеривающие добавки к катализаторам крекинга нефтяного сырья: Автореферат. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 2016г. – 150 с.
5. Потапенко О.В. Термические и каталитические превращения сераорганических соединений в процессе крекинга нефтяного сырья: Автореферат. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Омск, 2012г. – 140 с.
6. Харлампики Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский Образовательный журнал. – 2000. – Т.6. – С. 42 – 46.